BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

GECHLORTER KRESOLE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

PAUL RIEMANN

AUS NORDHAUSEN A/HARZ.

FREIBURG i. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1882.

Seiner theuren Mutter

in

dankbarer Liebe

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0148

Die Kresole, dem Benzylalkohol isomere, aromatische Körper, stehen zum Toluol in derselben Beziehung wie das Phenol zum Benzol und bilden den Hauptbestandtheil des sogenannten Kreosot's, das aus dem Buchenholztheer gewonnen wird und ein Gemenge verschiedener Phenole und ihrer Aether, hauptsächlich Benzolphenol, Kresol, Xylenol, Guajacol und Kreosol repräsentirt.

Das Kreosot wurde im Jahre 1832 von Reichenbach (Ann. Chem. Pharm. IV. 275 und VI. 203) in den Destillationsprodukten des Holzessig's und Holztheer's entdeckt. Darauf haben sich verschiedene Forscher, besonders Laurent (Ann. Chem. Pharm. LX. 332) und von Gorup-Besanez (Ann. Chem. Pharm. LXXVIII. 231 und LXXXVI. 237) mit dem Studium des Kreosot's beschäftigt, ohne jedoch vollständigen Aufschluss über die Zusammensetzung des fraglichen Körpers geben zu können. Bis es Fairlie (Ann. Chem. Pharm. XCII. 319) im Jahre 1854 gelang, einen Körper von der Formel C_7H_8O, den er Kresol nannte, aus dem Kreosot zu isoliren.

Verschiedene Chemiker, wie Hlasiwetz (Ann. Chem. Pharm. CVI. 352), Duclos (Ann. CIX. 135) und besonders eingehend von Gorup-Besanez (Ann. Chem. Pharm. CXLIII. 129) haben dann die Oxydations- und Nitroprodukte dieses Kresol's studirt.

Künstlich wurde Kresol zuerst von Barth (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869. 523) im Jahre 1869 durch Schmelzen der Toluolsulfosäure, oder vielmehr des Gemenges der durch Behandlung von Toluol mit Schwefelsäure erhaltenen Säuren, mit überschüssigem Kali dargestellt. Barth sprach damals die Vermuthung aus, dass das auf diese Weise erhaltene Kresol ein Gemenge zweier Isomeren sein müsse. Diese Ansicht bestätigte Wurtz im Jahre darauf (Ber. der deutsch chem. Ges. III. Jahrg. 571); er erhielt bei Anwendung desselben Verfahrens neben einem flüssigen ein festes Kresol.

Engelhardt und Latschinoff (Zeitschr. f. Chem. N. F. V. 615) stellten dann im Jahre 1869 das dritte, von der Theorie indicirte isomere Kresol dar. Dieses, das Metakresol, welches sie als γ-Kresol bezeichneten, erhielten sie durch Erwärmen von Thymol mit Phosphorsäureanhydrid; das Parakresol (α-Kresol) wird nach ihnen am besten durch Zusammenschmelzen von α-toluolsulfosaurem Kali mit Kali, oder durch Einwirkung von salpetriger Säure auf festes Toluidin gewonnen. Das Ortho-Kresol (β-Kresol) bekamen sie durch Zusammenschmelzen des β-toluolsulfosauren Kali mit Kalihydrat, sowie durch Zersetzung des flüssigen Toluidin's mit salpetriger Säure.

Im Jahre 1871 wies Buff (Ber. der deutsch. chem. Ges. IV. Jahrg. 378) im Kreosot des Steinkohlentheer's das Meta-(?) und Parakresol nach, indem er auf eine, bei 204—205° C. constant siedende Fraktion des Kreosot's Benzoylchlorid einwirken liess, die entstandenen Aether mechanisch trennte und durch Kochen mit Kali zerlegte.

Kekulé (Ber. der deutsch. chem. Ges. 1874. 1006) erhielt das bis dahin nur als flüssig bekannte Orthokresol fest, indem er Carvacrol, analog der Entstehung des Metakresol aus Thymol, mit Phosphorsäureanhydrid behandelte.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf die Kresole finden sich nur vereinzelte Angaben in der Literatur. Von Rad veröffentlichte im Jahre 1869 eine Abhandlung (Ann. Chem. Pharm. CLI. 173) über Kresol, in welcher er auch die Einwirkung von Chlor auf letzteres näher beschreibt. Danach erhielt dieser Forscher nur braune, theerartige Massen, aus denen er kein Chlorsubstitutionsprodukt isoliren konnte.

Vier Jahre später nahm Biedermann (Berl. Ber. VI. 325) diese Versuche wieder auf und erhielt durch Einwirkung von Chlor auf dampfförmiges Kresol ein Produkt, aus welchem er durch systematische Destillation einen, in weissen Nadeln krystallisirenden und bei 56° C. schmelzenden Körper isoliren konnte, welchen er zufolge der von ihm ausgeführten Analyse als ein Monochlorkresol ansprach.

Durch die geringe Reaktionsfähigkeit dieser Verbindung wurde Biedermann zu der Annahme geführt, dass das Cl-Atom nicht in der Seitenkette, sondern im Benzolkern sich befindet.

Da mithin die Kenntniss der gechlorten Kresole eine äusserst mangelhafte ist, unternahm ich es, auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Claus, die Einwirkung von Chlor auf Kresol näher zu studiren.

Darstellung von Dichlorkresol.

Das käufliche Kresol, wie ich es von Kahlbaum in Berlin bezogen, stellt ein dunkelrothes, schweres Oel dar, welches bei der Destillation eine klare, gelblich gefärbte Flüssigkeit liefert, die bei 187—195° C. siedet und im Tageslicht schnell wieder eine dunklere Färbung annimmt.

Die Angaben über die Zusammensetzung des aus Buchenholz-, Fichtenholztheer etc. gewonnenen Kresols sind sehr verschieden und unsicher. Bald soll es alle 3 Isomeren, bald nur 2, Ortho- und Para- oder Meta- und Para-Kresol enthalten. Nur soviel ist sicher, dass sich die Isomeren weder durch fractionirte Destillation, noch durch Auskrystallisiren der festen trennen lassen.

Nach meinen Erfahrungen ist das käufliche Kresol ein Gemenge der beiden Isomeren Ortho- und Para-Kresol, jedoch in sehr schwankenden Verhältnissen.

Nach Beobachtungen, die bei anderen Versuchen gemacht waren, war zu erwarten, dass wenn man Chlor auf Kresol in der Hitze einwirken liess, die Methylseitenkette substituirt würde.

Ein gleichmässiger Strom gut getrockneten Chlorgases wurde in einen geräumigen und mit langem Rückflusskühler versehenen Kolben, in welchem Kresol bis zum Sieden erhitzt wurde, so eingeleitet, dass das aus dem Zuleitungsrohre ausströmende Chlor nur mit den Dämpfen in Berührung kommen konnte.

Unter bedeutender Salzsäureentwicklung färbte sich die Flüssigkeit röthlich dann dunkelbraun und im Kühlrohre setzten sich nach einiger Zeit Krystalle ab.

Nach längerer Einwirkung des Chlor's wurde die

Flüssigkeit dickflüssig und die inneren Glaswandungen des Kolbens begannen sich mit schweren, zähflüssigen Tropfen zu beschlagen. Sobald dieser Punkt eintritt, muss die Reaktion unterbrochen werden, da sonst leicht Verkohlung eintritt.

Da vorläufige Versuche ergeben hatten, dass bei der Destillation dieses Produktes fast Alles verharzt und nur sehr wenig Substanz unzersetzt übergeht, wurde die braune theerartige Masse nun nicht für sich, sondern mit Wasserdämpfen destillirt. War die Einwirkung nicht vollständig, so geht zuerst unverändertes Kresol über, sodann ein fester Körper, welcher noch etwas gelblich gefärbt ist, durch wiederholte Destillation mit Wasserdämpfen aber leicht rein, in Form von schönen, weissen Nadeln erhalten werden kann.

Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol. Das geeignetste Lösungsmittel ist Petroleumäther, woraus der Körper in langen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt.

In kaltem Wasser ist er unlöslich, in heissem nur wenig löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in büschelförmigen Nadeln. Sein Schmelzpunkt liegt bei 55° C. (uncorr.)

Die Verbindung zeichnet sich durch einen äusserst unangenehmen, stark adhärirenden Geruch aus.

Die Analyse ergab Zahlen, welche zu der Formel eines Dichlorkresols führen.

Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung.

Mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale verbrannt, ergaben:

I. 0,3118 Grm. angewandte Substanz: 0,5439 Grm. CO_2 und 0,113 Grm. H_2O entsprechend 47,569% C. und 4,026% H.

II. 0,7892 Grm. angewandte Substanz: 1,3828 Grm. CO_2 und 0,266 Grm. H_2O entsprechend 47,781% C. und 3,744% H.

Chlorbestimmung.

III. 0,6878 Grm. angewandte Substanz lieferten 1,1104 Grm. AgCl oder 39,89% Cl.

IV. 0,1159 Grm. Substanz ergaben: 0,18789 Grm. AgCl entsprechend 40,106% Cl.

Für Dichlorkresol.

$C_7H_6Cl_2O$.

Berechnet:

C_7	= 84	= 47,45%	C.
H_6	= 6	= 3,38%	H.
O	= 16	= 9,06%	O.
Cl_2	= 71	= 40,11%	Cl.
	177	100	

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C	47,569%	47,781%	—	—
H	4,026%	3,744%	—	—
Cl	—	—	39,89%	40,106%
O	—	—	—	—

Aus einem später von Kahlbaum bezogenen Kresol habe ich diesen Körper vom Schmelzpunkt 55° C. nicht wieder erhalten können und die Sache klärte sich, zufolge Erkundigungen, die ich bei Herrn Dr. Bannow einzog, einfach dahin auf, dass das erstere Kresol ein orthoreiches Gemisch beider Isomeren gewesen war.

Ich erhielt aus demselben, bei genauer Innehaltung desselben Verfahrens, einen Körper, der schon bei 39° C. schmilzt, seinem Aeusseren nach und was seine Krystallisationsfähigkeit aus Petroleumäther anbelangt, sich nicht wesentlich von dem bei 55° C. schmelzenden unterscheidet und zufolge der Analysen ebenfalls ein Dichlorkresol ist.

Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung.

Mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale verbrannt, gaben:

I. 0,3221 Grm. angewandte Substanz: 0,5604 Grm. CO_2 und 0,1008 Grm. H_2O entsprechend 47,414% C. und 3,476% H.

II. 0,1700 Grm. angewandte Substanz: 0,2955 Grm. CO_2 und 0,0553 Grm. H_2O entsprechend 47,401% C. und 3,614% H.

Chlorbestimmung.

III. 0,2784 Grm. angewandte Substanz lieferten 0,449 Grm. AgCl entsprechend 39,864 % Cl.

Theorie.	I.	II.	III.
C 47,45%	47,414	47,401	—
H 3,38%	3,476	3,614	—
O 9,06%	—	—	—
Cl 40,11%	—	—	39,864

Von dem ersteren, ortho-kresol-reichen Gemisch hatte Herr Prof. Claus eine grössere Quantität aufgehoben und war es mir, Dank der Liebenswürdigkeit, mit welcher er mir wiederholt Portionen davon lieh, ermöglicht, die Unterschiede der durch Chloriren der verschiedenen Kresol-Präparate erhaltenen Produkte zu beobachten und festzustellen.

Um in ganz sicherer Weise zu constatiren, dass das zuletzt erhaltene Dichlorkresol vom Parakresol derivirt, bezog ich aus der Fabrik von Kahlbaum reines, krystallisirtes Parakresol, um daraus durch Chloriren vielleicht einen ähnlichen Körper zu erhalten.

Das Parakresol, in grossen, etwas gelblich gefärbten Prismen krystallisirt, zeigte den von Barth (Ann. Chem. Pharm. CLIV. 357. 1870) angegebenen Schmelzpunkt bei 36° C. und den constanten Siedepunkt von 198° C.

Ganz in derselben Weise, wie oben, liess ich Chlor auf die Dämpfe des Parakresol's einwirken und erhielt dadurch ebenfalls eine schwarze, theerartige Masse.

Es muss hierbei bemerkt werden, dass die Chlorirung des reinen Parakresol's viel leichter zu erfolgen scheint, wenigstens viel schneller von Statten geht, dass aber auch eine Verharzung resp. Verkohlung viel leichter eintritt, als bei der Einwirkung von Chlor auf das gewöhnliche käufliche Gemisch.

Das theerartige Produkt wurde mit Wasserdämpfen destillirt und lieferte so eine weisse, krystallinische Masse, die aus Petroleumäther wiederholt umkrystallisirt und der Analyse unterworfen wurde.

I. Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung.

0,173 Grm. Substanz ergaben 0,4726 Grm. CO_2 und 0,0923 Grm. H_2O, entsprechend 47,206% C. und 3,756% H.

II. Chlorbestimmung.

0,4861 Grm. angewandte Substanz lieferten 0,7684 Grm. AgCl oder 39,169% Cl.

Zufolge dieser Zahlen ist also auch der aus Parakresol erhaltene Körper ein Dichlorkresol.

Das Dichlorparakresol ist in Alkohol, Aether, Eisessig leicht, in Wasser nur sehr wenig löslich. Petroleumäther ist auch für diese Verbindung das vorzüglichste Lösungsmittel, und zwar kann dieselbe daraus in 2 Modificationen erhalten werden.

Aus heisser, concentrirter Lösung krystallisirt das Dichlorparakresol beim Erkalten in langen, durchsichtigen Nadeln, während es bei langsamen Eindunsten einer verdünnten Lösung in schönen, grossen Prismen erhalten wird.

Beide Modificationen zerfallen an der Luft, noch schneller im Exsiccator, wobei die letztere Modification in die erstere übergeht. Der Schmelzpunkt der Nadeln liegt bei 39° C.; die grossen Krystalle schmelzen bei 42° C.

Die Ausbeute an Dichlorkresol ist ziemlich gut; 100 Grm. käufliches Kresol lieferten etwa 40 Grm. reines Dichlorkresol und 100 Grm. Parakresol ca. 50 Grm. Dichlorid.

Behandlung des aus käuflichem Kresol erhaltenen, bei 39° C. schmelzenden Dichlorkresol's mit verdünnter Salpetersäure.

10 Grm. Dichlorkresol wurden in einem Kolben, der mit Rückflusskühler versehen war, mit 200 Grm. verdünnter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,1 übergossen und unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt. Die Krystalle färben sich sofort bei der Berührung mit der verdünnten Salpetersäure gelb, dann roth, schmelzen und sinken als Oel auf den Boden des Gefässes. Durch fortgesetztes Digeriren auf dem Wasserbade geht das rothe Oel in eine gelbe, schaumartige

Masse über, die auf der gelben Flüssigkeit schwimmt und beim Erkalten derselben zur Kruste erstarrt.

Sobald keine Entwickelung von rothen Dämpfen mehr bemerkbar, wurde die Reaktion unterbrochen, Wasser zugesetzt und filtrirt. Die auf dem Filtrum zurückgebliebene, harzähnliche Masse wurde wiederholt in derselben Weise behandelt, bis sich die Flüssigkeit nicht mehr färbte.

Das Filtrat wurde bis zur Krystallisation eingedampft und lieferte so einen Körper, der in allen seinen Eigenschaften und Reactionen sich als Oxalsäure documentirte.

Behandlung des bei 55° C. schmelzenden Dichlorkresol's mit verdünnter Salpetersäure.

2 Grm. Dichlorkresol wurden im Kölbchen mit Rückflusskühler bei der Temperatur des Wasserbades der Einwirkung der verdünnten Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,1 überlassen.

Die Reaktion verlief auch hier ganz analog. Die Substanz schmolz und sank als rothes Oel nieder, das durch längeres Digeriren zum Theil verschwand, die Flüssigkeit gelb färbte und eine geringe Menge eines gelben amorphen Körpers zurückliess. Die mit Wasser verdünnte und filtrirte, gelbe Flüssigkeit, lieferte beim Eindampfen Oxalsäure.

Genau dieselben Resultate erhielt ich bei der

Behandlung des Dichlorparakresol's mit verdünnter Salpetersäure.

Auch hier tritt ein gänzlicher Zerfall des Benzolkernes ein und Oxalsäure entsteht als Hauptprodukt,

während eine geringe Menge eines harzähnlichen Körpers gebildet wird, dessen Aeusseres wenig zur Untersuchung einladet.

Da uns die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure nicht den gewünschten Aufschluss, weder über die Stellung der Cl-Atome, noch die der OH- zur CH_3-Gruppe gegeben, scheint es mir am Platze, die Frage, ob das bei 39° C., sowie das bei 55° C. schmelzende Dichlorkresol vom Ortho- oder Parakresol derivirt, gleich hier zu beantworten.

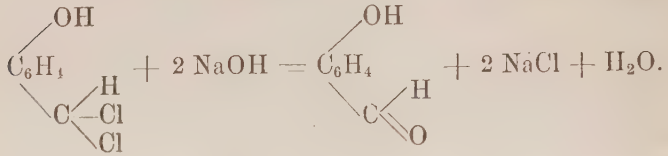
Die im Späteren ausführlich behandelte Oxydation der Dichloride mit Chromsäure zeigt, dass sowohl das bei 55° C., wie das bei 39° C. schmelzende Dichlorid ein Gemenge von Ortho- und Para-Dichlorkresol repräsentirt und zwar das letztere in vorwiegender Menge Dichlorparakresol, während das erste beinah' reines Dichlororthokresol ist.

Behandlung des aus käuflichem Kresol gewonnenen, bei 39° C. schmelzenden Dichlorkresol's mit alkoholischer Natronlauge.

Gehen wir von der Voraussetzung aus, dass in dem Dichlorkresol die beiden Cl-Atome in der Methylseitenkette substituirt sind, so müssen dieselben beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge mit grosser Leichtigkeit herausgenommen werden können. Die beiden Cl-Atome würden zunächst durch Hydroxylgruppen ersetzt, und da 2 OH nie neben einander an einem C-Atom existiren können, würde unter Austritt eines Molekül's H_2O ein O-Atom sich mit seinen beiden Valenzen an den Kohlenstoff lagern.

Wir würden also einen Aldehyd und zwar in dem vorliegenden Falle den Oxybenzaldehyd erhalten.

Nach der Gleichung:



Das dem Salicylsäurealdehyd entsprechende Dichlorid ist von Henry (Jahresb. 1869. 508) dargestellt, krystallisirt in farblosen Prismen und schmilzt bei 82° C.

Um nun den Unterschied zwischen Henry's und dem von mir dargestellten Dichlorid näher festzustellen, machte ich die folgenden Versuche:

Ich brachte zuerst 2 Mol. Natronhydrat auf 2 Mol. Dichlorkresol zur Einwirkung:

In einem Kölbchen wurden zu dem Zweck 0,5 Grm. Natrium in absolutem Alkohol gelöst und sobald die Wasserstoffentwicklung zu Ende, 2 Grm. Dichlorkresol zugefügt, das Kölbchen mit Rückflusskühler versehen und nun auf dem Wasserbade gekocht. Das Dichlorkresol löste sich in der Flüssigkeit sehr leicht und färbte dieselbe schon in der Kälte hellgelb.

Ob eine Einwirkung in der oben erwähnten Weise stattfand, hätte man an der Ausscheidung von Chlornatrium, welches in absolutem Alkohol unlöslich ist, bemessen können.

Es schied sich jedoch auch nach achtstündigem Kochen nichts Bemerkenswerthes aus. Es wurde nun der Kühler entfernt und der überschüssige Alkohol verjagt. Als Rückstand blieb eine röthlichgelbe, krystallinische Masse, welche sich mit grosser Leichtigkeit in wenig Wasser löste. Um definitiv zu entscheiden, ob Chlor an das Natrium getreten, wurde eine Probe der Flüssigkeit mit chlorfreier Salpetersäure angesäuert und

von dem sich dadurch ausscheidenden Oel durch Filtration getrennt. Das Filtrat gab, mit Silbernitrat versetzt, keine Fällung.

Die Gesammtmenge der wässrigen Lösung wurde nun mit Salzsäure versetzt. Es entwickelte sich Kohlensäure und unter Temperaturerhöhung fiel ein Oel, welches nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte.

Wird die Flüssigkeit zuvor stark verdünnt und bei dem Zusatz von Salzsäure gehörig gekühlt, so fällt der Körper direct krystallinisch in Nadeln aus. Dieselben zeigten nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Petroleumäther den Schmelzpunkt des Dichlorkresol, 39° C.

Ich liess dann noch Natrium auf Dichlorkresol in verschiedenen Verhältnissen wirken, so

3 Atome Na auf 2 Mol. Dichlorid,
2 „ „ „ 1 „ „
3 „ „ „ 1 „ „
5 „ „ „ 1 „ „

ohne andere Resultate zu erzielen. Es bildet sich jedesmal das Natriumsalz des Dichlorkresol's, welches sich in Wasser leicht löst und aus welchem durch Salzsäure das unveränderte Dichlorkresol wieder abgeschieden wird. Das Natriumsalz des Dichlorkresol's krystallisirt in langen Nadeln, konnte aber nicht isolirt werden, da es schon durch die Kohlensäure der Luft zerlegt wird.

Einwirkung von alkoholischer Natronlauge auf das bei 55° C. schmelzende Dichlorkresol.

Nicht viel anders, als der vorhergehende, verlief der Versuch mit dem bei 55° C. schmelzenden Dichlorkresol.

Der Körper wurde genau in derselben Weise und in denselben Verhältnissen mit alkoholischer Natronlauge behandelt, ohne dass eine Ausscheidung von NaCl wahr-

genommen und ohne dass mit Silbernitrat in der mit Salpetersäure angesäuerten und von dem ausgeschiedenen Körper durch Filtration getrennten Flüssigkeit eine Reaktion auf Chlor constatirt werden konnte.

Auch hier hatte sich nur das Natriumsalz gebildet, welches sich in Wasser mit Leichtigkeit löst und beim Zusatz von Salzsäure das Dichlorkresol vom Schmelzpunkt 55° C. ausscheidet.

Einwirkung von alkoholischer Natronlauge auf das aus reinem Parakresol erhaltenen Dichlorkresol.

Auch bei dem aus Parakresol dargestellten Dichlorkresol konnte durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge keine Einwirkung erzielt werden.

Die Reaction verlief bei derselben Behandlungsweise den vorher beschriebenen Versuchen analog.

Die Prüfung auf Chlor blieb resultatlos und auf Zusatz von Salzsäure wurde ein Oel gefällt, das nach Verlauf mehrerer Stunden direct, ohne Lösungsmittel, in wunderschönen grossen Prismen krystallisirte und die den Schmelzpunkt des Dichlorparakresol's zeigten.

Einwirkung von Anilin auf das aus käuflichem Kresol erhaltene, bei 39° C. schmelzende Dichlorkresol.

Zunächst wurde mit einer kleinen Portion ein Versuch im Oelbade angestellt. 2 Grm. des Dichlorkresol's wurden mit 1 Grm. Anilin, worin sich ersteres leicht löst, in einem Reagensglase im Oelbade 4 Stunden auf 180° C. erhitzt.

Die Flüssigkeit färbte sich sehr bald dunkler und nahm schliesslich eine tiefrothe Färbung an.

Nach dem Erkalten erstarrte das Ganze zu einer

krystallinischen Masse. Wasser nahm beim Erwärmen nur wenig auf, färbte sich schwach rosaroth, reagirte neutral und gab mit Silbernitrat keine Fällung.

In Alkohol löste sich das Reactionsprodukt mit grosser Leichtigkeit; auf Zusatz von Wasser wurde die alkoholische Lösung milchig trübe und schied schliesslich ein schweres, dunkelroth gefärbtes Oel aus, welches mit der Zeit krystallinisch erstarrte. Aus Aether umkrystallisirt schmolz es bei 39° C.

Da auf diesem Wege keine Einwirkung erzielt werden konnte, wurden 8 Grm. Dichlorkresol mit 4 Grm. Anilin im zugeschmolzenen Rohre ca. 6 Stunden auf 200° C. erhitzt.

Beim Oeffnen des Rohres konnte kein Druck bemerkt werden. Die im Rohr befindliche, tiefroth gefärbte Flüssigkeit wurde mit etwas Wasser auf dem Wasserbade erwärmt und die wässrige Flüssigkeit auf saure Reaktion und auf den Gehalt an Chlor geprüft. Beides jedoch nur mit negativem Resultate.

Das rothe Oel wurde darauf mit Salzsäure versetzt und erstarrte sofort zu einer krystallinischen Masse. Das salzsaure Anilin wurde durch Waschen mit Wasser entfernt und der restirende dunkelrothe Krystallkuchen mehrere Male aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Das nur noch schwach gefärbte, in Nadeln krystallisirende Produkt zeigte den Schmelzpunkt bei 38° C.

Um mich zu versichern, dass das vorliegende Produkt wirklich unverändertes Dichlorkresol sei, bestimmte ich den Chlorgehalt des Körpers und fand ihn zu 39,78%. Die Formel des Dichlorkresol's verlangt 40,11% Cl.

Ich liess endlich noch $1^1/_2$ und $2^1/_2$ Moleküle Anilin auf 1 Mol. Dichlorkresol einwirken und erhitzte die entsprechenden Mengen in zugeschmolzenen Röhren auf 200° C., ohne dadurch zu einem anderen Resultat zu gelangen.

Einwirkung von alkoholischem Ammon bei höherer Temperatur.

Mittelst dieser Reaction endlich gelang es, einen factischen Unterschied zwischen den verschieden isomeren Dichlorkresolen festzustellen.

Das bei 39° und das bei 55° schmelzende, sowie das aus reinem Parakresol erhaltene Dichlorid wurden zu je 4 Grm. mit etwa 3 Grm. alkoholischem Ammon — sodass auf 1 Mol. Dichlorid 2 Mol. Ammoniak kommen — in Röhren eingeschmolzen und im Schiessofen 8 Stunden auf 120° C. erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren war kein Druck bemerkbar. Das bei 39° C. schmelzende Dichlorkresol war in eine braune, krystallinische Masse umgewandelt und die darüber stehende Flüssigkeit war dunkelroth gefärbt. Die Flüssigkeit wurde abgegossen und ein Theil derselben auf Chlor geprüft, ohne jedoch eine Reaktion zu liefern. Der freiwilligen Verdunstung überlassen, lieferte die Flüssigkeit einen in Nadeln krystallisirenden Körper, welcher dem Schmelzpunkt nach zu urtheilen — der Körper schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren bei 38° — unverändertes Dichlorkresol war.

Der im Rohr zurückgebliebene braunrothe Krystallkuchen wurde auf Fliesspapier abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Dieser, so erhaltene Körper sublimirt in schönen weissen Nadeln, kann also auf diese Weise leicht rein erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 125° C.

Eine Probe des durch Sublimation gereinigten Körpers wurde mit Natronlauge übergossen, löste sich darin sehr leicht und entwickelte deutlich wahrnehmbaren Geruch nach Ammoniak. In Wasser ist der Körper ebenfalls löslich und scheidet beim Zusatz von Salzsäure einen krystallinischen Körper aus, welcher alle Eigenschaften des Dichlorkresol's zeigt und bei 39° C. schmilzt.

Das Verhalten des Körpers bewiess zur Genüge, dass sich bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Dichlorkresol keine Amidoverbindung, sondern nur das Ammoniumsalz des Dichlorkresol's gebildet hatte, eine Verbindung, in welcher der Wasserstoff des Hydroxyl's durch die Gruppe NH_4 ersetzt ist.

Das Dichlorkresolammonium erhält man von vorn herein in viel reinerem Zustande, wenn man das Dichlorkresol mit alkoholischem Ammoniak, im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden im Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten schiesst der Körper aus der alkoholischen Lösung in zolllangen Nadeln an, die auf ein Filter gebracht und mittelst der Saugpumpe von der Flüssigkeit getrennt werden können. Von dem wenigen anhaftenden Dichlorkresol, welches sich zum grössten Theil in Lösung befindet und daraus beim Verdunsten derselben krystallisirt, kann er leicht durch Waschen mit wenig Alkohol, worin das Ammonsalz schwerer löslich ist, getrennt werden.

Auch durch Kochen mit wässrigem Ammoniak kann das Salz erhalten werden, doch ist die Darstellung mit alkoholischem Ammoniak vorzuziehen, da sie reinere Produkte liefert.

Auf das aus Parakresol erhaltene Dichlorkresol hatte das alkoholische Ammoniak ebenso wenig eingewirkt. Auch hier erhielt ich nur das Ammoniumsalz

$$C_7H_5Cl_2(ONH_4).$$

Dasselbe sublimirt in schönen, langen, weissen Nadeln und zeigt den Schmelzpunkt bei 125° C., ist also mit dem aus Dichlorkresol (Smpt. 39°) erhaltenen, identisch. Auf das bei 55° schmelzende Dichlorkresol hatte das alkoholische Ammoniak in keiner Weise eingewirkt. In dem Rohre hatte sich kein fester Körper abgeschieden. Die Flüssigkeit hatte sich dunkelbraun gefärbt und ergab, der freiwilligen Verdunstung überlassen, unverändertes Dichlorkresol vom Schmelzpunkt 55° C.

Da das Dichlororthokresol demnach kein beständiges (?) Ammoniumsalz bildet, liegt der Gedanken nahe, es sei möglich das Dichlororthokresol dadurch rein zu erhalten, dass man das Gemisch der Dichloride in die Ammoniumsalze der letzteren überführt und das feste Dichlorparakresolammonium von der in der Flüssigkeit enthaltenen Ortho-Verbindung trennt.

Die dahin zielenden Versuche werden jedoch nicht von dem gewünschten Erfolge begleitet, da es nicht gelingt, das Dichlorparakresol vollständig in das entsprechende Ammoniumsalz überzuführen.

Einwirkung von Wasser bei 180° C. im zugeschmolzenen Rohr.

Behandelt man die dihalogenisirten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, wie $CH_3 . CHCl_2$, in welchen also die beiden Halogenatome an einem und zwar primär gebundenen Kohlenstoff gelagert sind, mit Wasser bei höherer Temperatur, so entstehen Aldehyde nach der Gleichung

$$CH_3 . CHCl_2 + 2\,H_2O = CH_3C\begin{matrix}H\\O\end{matrix} + 2\,HCl + H_2O.$$

Erhitzen wir also Dichlorkresol, in welchem die beiden Cl-atome in der fetten Seitenkette sitzen, mit Wasser im geschlossenen Rohr, so muss analog obiger Gleichung ein Oxybenzaldehyd entstehen.

Die drei Dichlorkresole wurden zu je 2 Grm. mit 5 Grm. H_2O dieser Behandlung unterworfen und in zugeschmolzenen Röhren 8 Stunden auf 180° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren war kein Druck bemerkbar.

Das bei 39° schmelzende Dichlorkresol hatte nur geringe Zersetzung erfahren, die Flüssigkeit hatte sich

röthlich gefärbt und am Boden des Rohres war eine braune, durch und durch krystallinische Masse ausgeschieden. Die von der Krystallkruste abfiltrirte Flüssigkeit reagirte neutral und eine Probe derselben gab mit Silbernitrat nur eine sehr geringe Trübung. Die neutrale Flüssigkeit wurde beinahe zur Trockne verdampft und mit Alkohol aufgenommen. Aus dieser Lösung schied sich ein brauner krystallinischer Körper ab, der, ohne zu schmelzen, eine geringe Sublimation liefert. Das Sublimat zeigte den Schmelzpunkt des Dichlorkresol 39° C.

Der Rückstand bei der Sublimation bestand der Hauptsache nach aus anorganischen Bestandtheilen, welche von dem Glasrohr herrührten, das bei der hohen Temperatur vom Wasser angegriffen war.

Die im Rohr befindliche Krystallmasse wurde auf Fliesspapier abgepresst und aus Petroleumäther umkrystallisirt. Sie zeigte den Schmelzpunkt des Dichlorid's 39° C. Ebenso wenig hatte das bei 55° C. schmelzende Dichlorkresol eine Umsetzung in der erwarteten Weise erfahren. Die Flüssigkeit hatte sich roth gefärbt und eine feste krystallinische Masse abgesetzt. Die wässrige Lösung wurde abfiltrirt, reagirte neutral und gab mit $AgNO_3$ geringe Chlorreaktion. Zur Trockne verdampft und mit Alkohol aufgenommen lieferte sie einen dunkelbraunen Körper, der von den anhaftenden anorganischen Bestandtheilen durch Sublimation rein erhalten wurde. Der Schmelzpunkt des Sublimates lag bei 55° C.

Die von der wässerigen Lösung durch Filtration getrennte, krystallinische Masse wurde getroknet und umkrystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle schmolzen bei 54—55° C. Ganz analog diesen beiden Versuchen verlief der mit dem aus Parakresol erhaltenen Dichlorid.

Eine braune krystallinische Masse hatte sich an den Wänden des Rohres abgesetzt, die darüber stehende Flüssigkeit war rosaroth gefärbt. Erstere wurde von

der wässrigen Lösung getrennt, abgepresst und aus Petroleumäther umkrystallisirt. Sie schmolz bei 42° C. Die wässrige Lösung wurde eingedampft und mit Alkohol aufgenommen. Der nach dem Verdunsten desselben zurückbleibende Körper gab durch Sublimation unverändertes Dichlorparakresol.

Fassen wir jetzt in Kürze das Resultat unserer bisherigen Untersuchungen zusammen.

Bei der Einwirkung von Chlor auf dampfförmiges Kresol entstehen Dichloride und zwar werden die Cl-Atome nicht, wie zu erwarten wäre, in der Seitenkette, sondern im Benzolkern substituirt.

Letzteres ist bewiesen durch die vollständige Reactionslosigkeit der in den Dichloriden enthaltenen Chloratome: durch den Widerstand, den sie der Einwirkung der verschiedensten, halogensubstituirenden Reagentien als alkoholische Natronlauge, alkoholisches Ammoniak, Anilin und Wasser entgegensetzen.

Es bliebe nun noch übrig, die Stellung der Chloratome unter sich, wie zu der Seitenkette und dem Hydroxyl zu ergründen und festzustellen, ob die aus dem käuflichen Kresol erhaltenen Dichlorkresole von dem Ortho- oder Parakresol deriviren.

Ueber die letztere Frage musste uns die Oxydation einige Aufklärung verschaffen.

Oxydation des bei 55° C. schmelzenden Dichlorkresol's mit Chromsäure.

10 Grm. Dichlorkresol wurden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben in wenig Eisessig gelöst und 8 Grm. Chromsäure in Eisessig-Lösung tropfenweise zugesetzt.

Die Flüssigkeit wurde dabei auf dem Wasserbade erwärmt und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt.

Zur Vollendung der Reaktion wurde, nachdem die berechnete Menge Chromsäure zugesetzt war, noch 4 Stunden auf dem Luftbade tüchtig gekocht. Nach dem Erkalten wurde die klare, smaragdgrün gefärbte Lösung mit viel Wasser versetzt und dadurch eine rothbraune, klebrige Masse gefällt.

Diesselbe lieferte mit kaltem Alkohol gewaschen, eine gelbe, blättrig-krystallinische Masse.

Da diese Operation grosse Mengen von Alkohol erheischt, um ein reines Produkt zu liefern, ist es vortheilhaft, die durch Wasser gefällte, rothbraune Masse mit Wasserdampf zu destilliren, wodurch man das Präparat direkt rein, in glänzenden, gelben Blättchen erhält.

Die so erhaltene Verbindung wurde wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt und dann, nach dem Trocknen über Schwefelsäure zur Analyse gebracht.

Verbrennung.

Mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale verbrannt, zuletzt im Sauerstoffstrome, lieferten

I. 0,3884 Grm. Substanz:
0,5351 Grm. CO_2 und 0,0547 Grm. H_2O, entsprechend 37,569% C und 1,564% H.

II. 0,2872 Grm. Substanz:
0,3921 Grm. CO_2 und 0,0411 Grm. H_2O oder 37,23% C und 1,596% H.

Chlorbestimmung.

III. 0,3519 Grm. Substanz mit Salpetersäure und Silbernitrat im zugeschmolzenen Rohr 4 Stunden auf 180° C. erhitzt, ergaben 0,6889 Grm. AgCl oder 48,432% Cl.

Diese Zahlen stimmen auf die Formel eines

Trichlortoluchinon's

$C_7H_3O_2Cl_3$.

Berechnet:

C_7	= 84	37,25%	C.
H_3	= 3	1,33 „	H.
O_2	= 32	14,2 „	O.
Cl_3	= 106,5	47,22 „	Cl.
	225,5	100	

Gefunden:

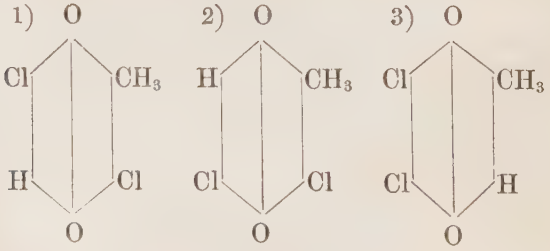
C	37,569%	37,23 %	—
H	1,564 „	1,596 „	—
Cl	—	—	48,432%

Mit dieser Bildung eines Chinon's ist nachgewiesen, dass OH- und CH-Gruppe nicht in der Para-Stellung stehen können, sondern dass die Para-Stellung gegenüber der OH-Gruppe frei sein muss.

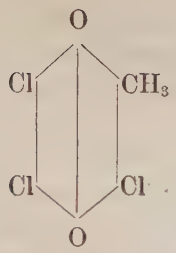
Dabei tritt die OH-Gruppe mit dem in der Para-Stellung zu ihr befindlichen H des Benzolkernes als Wasser aus, indem an die Stelle der OH-Gruppe wie des H je ein O-Atom tritt, welche sich mit ihrer zweiten Valenz sättigen.

Bei einem zweifach gechlorten Toluchinon kann von einem Unterschiede zwischen Ortho- und Meta-Dichlortoluchinon nicht die Rede sein, da es einerlei ist, zu welchem der beiden O-Atome die CH_3-Gruppe in der Ortho-Stellung steht.

Zufolge der Theorie können wir 3 Dichlortoluchinone ableiten



aber nur ein Trichlortoluchinon



Da das von mir zum Chloriren verwandte Kresol kein Metakresol enthält, müssen wir daraus den Schluss folgern, dass sich die Methylseitenkette zur Hydroxylgruppe in der Ortho-Stellung befindet, wir also das bei 55° C. schmelzende Dichlorkresol vom Orthokresol ableiten müssen.

Dass bei der Oxydation nicht, wie zu erwarten ist, ein Dichlortoluchinon, sondern das 3fach gechlorte Toluchinon entsteht, ist wohl so zu erklären, dass das Dichlorparakresol, welches dem bei 55° C. schmelzenden Dichlorkresol, wenn auch nur in verhältnissmässig geringen Mengen, stets beigemischt ist, bei der Oxydation vollständig zerstört wird und das dadurch freigewordene Chlormolekül auf das im Benzolkern des Dichlortoluchinon's noch übrige H-Atom substituirend einwirkt.

Die von dem, mit Wasser gefällten Harz durch Filtration getrennte, grüne Flüssigkeit wurde zur vollständigen Reduktion der Chromsäure mit Alkohol gekocht, Chromoxyd mit Ammoniak gefällt, kochend filtrirt und das Filtrat mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Die schwach gefärbte Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt, der nach dem Verdunsten nur Spuren eines Harzes zurückliess, aus dem weder durch Umkrystallisiren noch durch Sublimiren ein krystallinisches Produkt erhalten werden konnte.

Das Trichlortoluchinon wurde zuerst im Jahre 1869 von Borgmann (Lieb. Ann. 152, 248 und Jahresber.

für 1869, 459) durch Behandeln von Kresol mit chlorsaurem Kali und Salzsäure und vielfaches Umkrystallisiren des erhaltenen Produktes aus heissem Alkohol rein dargestellt.

Southworth (Jahresber. f. 1873, 502 und Lieb. Ann. 168, 267) erhielt es neben Dichlortoluchinon, indem er dasselbe Verfahren einschlug.

Das Trichlortoluchinon krystallisirt in goldgelben, glänzenden Blättchen, die schon bei mittlerer Temperatur sublimiren, ohne zu schmelzen, in Aether und heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich sind.

Von viel heissem Wasser wird etwas von der Verbindung mit weinrother Farbe gelöst; in kaltem Wasser ist der Körper unlöslich.

Trichlortoluhydrochinon.

Wie sich das Benzochinon $C_6H_4O_2$ durch Einwirkung reducirender Agentien, wie schweflige Säure, Zink und Salzsäure etc. leicht in das entsprechende Hydrochinon $C_6H_4(OH)_2$ überführen lässt, musste dies auch bei dem Trichlortoluchinon bis zu einem gewissen Grade der Fall sein.

Leitet man in die heissgesättigte, wässrige Lösung des Trichlortoluchinon's schweflige Säure, so verliert die anfangs weinroth gefärbte Lösung allmählich ihre Farbe, bis sie nach längerer Einwirkung von SO_2 vollständig farblos erscheint.

Zieht man die filtrirte und erkaltete Lösung mit Aether aus, so bleiben nach dem Verdunsten desselben kleine weisse Nadeln von Trichlortoluhydrochinon.

Dieses Verfahren ist wenig zu empfehlen, da einerseits wegen der Schwerlöslichkeit des Chinon's in Wasser nicht die ganze Menge des Chinon's reducirt wird, und

zweitens beim nothwendigen Erhitzen der Lösung beständig sowohl etwas von dem Chinon, wie von dem gebildeten Hydrochinon mit den Wasserdämpfen fortgeht.

Es wurde daher das Trichlortoluchinon mit wässriger SO_2 in Röhren eingeschlossen — und zwar höchstens 1 Grm. des Chinons auf 1 Röhre, da Ausbeute sonst gering — und im Wasserbade auf 100° C. erhitzt.

Nach 6—8stündiger Einwirkung wurden die Röhren herausgenommen und die, in weissen, fedrigen Krystallen abgeschiedene Verbindung mehrere Male aus heissem Wasser (dem man am besten etwas schweflige Säure zusetzt) umkrystallisirt.

Der Schmelzpunkt dieses, so gereinigten Körpers lag bei 211—212° C.

Es ist also kein Zweifel, dass dies das Trichlortoluhydrochinon ist. Denn Borgmann (Jahresber. f. 1869. 459) sowohl, wie Southworth (Jahresber. f. 1873, 502) geben für diese Verbindung denselben Schmelzpunkt an. Auch die Eigenschaften des von mir erhaltenen Trichlortoluhydrochinon's stimmen mit denen, welche Borgmann und Southworth für ihren Hydrochinonkörper anführen, im Wesentlichen überein. Nur in dem einen Punkt zeigte sich eine Abweichung, dass nach meinen Erfahrungen das Trichlortoluhydrochinon mit Wasserdämpfen flüchtig ist, während Southworth die entgegengesetzte Beobachtung gemacht haben will.

Das Trichlortoluhydrochinon krystallisirt aus heisser, wässriger Lösung in langen, weissen Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Es sublimirt unter theilweiser Zersetzung in glänzenden Nadeln.

Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Kresol.

Wie schon oben erwähnt, hat Borgmann im Jahre 1869 durch die Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf das käufliche Kresol gechlorte Toluchinone zuerst dargestellt und Southworth vier Jahre später den Versuch mit den reinen, isomeren Kresolen wiederholt.

Beide Forscher erhielten bei der Einwirkung von $KClO_3$ und HCl auf die Orthoverbindung stets ein Gemenge von Di- und Trichlortoluchinon, welches sie direkt nicht trennen konnten; sie führten also diese Verbindungen in die Hydrochinone über und schieden die letzteren durch Destillation mit Wasserdämpfen.

Da mir die Lösung der Frage, ob es nicht möglich ist, durch mässige Einwirkung der betr. Agentien auf das käufliche Kresol ein Dichlortoluchinon zu erhalten, interessant schien, habe ich mehrere, dahin zielende Versuche angestellt.

Etwa 50 Grm. frisch destillirtes Kresol wurden in einen grossen, geräumigen Rundkolben gebracht und mit conc. Salzsäure, die mit $^1/_2$ Vol. Wasser verdünnt war, übergossen. Das Ganze wurde auf dem Luftbade über kleiner Flamme erhitzt und unter beständigem, kräftigem Umschütteln chlorsaures Kali in kleinen Portionen zugefügt. Bei jedesmaligem Zusatz war heftiges Schäumen zu bemerken.

Das Anfangs farblose Oel färbte sich zusehends dunkler und schwamm eine Zeit lang als tiefrothes Oel auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Allmählich färbte es sich wieder heller, bis es als orangerothe, zähflüssige Masse auf den Boden des Gefässes sank. Als das Oel eben anfing, eine festere Consistenz anzunehmen, wurde

die Reaktion unterbrochen und das Produkt der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen.

Zuerst ging unverändertes Kresol über und dann ein gelber Körper, der aus heissem Alkohol umkrystallisirt und so in goldgelben, glänzenden Blättchen erhalten wurde.

Diese Verbindung wurde zu je 1 Grm. mit wässriger schwefliger Säure in Röhren eingeschlossen und 6 Stunden im Wasserbade erhitzt.

Nach dem Erkalten hatten sich in den Röhren weisse, fedrige Krystalle ausgeschieden; doch habe ich von einer schwarzen Substanz, welche Southworth bei der Darstellung der Hydrochinone stets erhalten haben will und deren Entstehung er durch eine Art secundärer Zersetzung erklärt, nie etwas erhalten.

Der Inhalt der Röhren wurde direkt in einen Kolben gebracht und mit Wasserdampf destillirt.

Dabei geht nicht, wie Southworth angibt, das Dichlortoluhydrochinon, sondern das Trichlortoluhydrochinon über, während ersteres im Destillationsgefäss zurückbleibt.

Das Trichlortoluhydrochinon scheidet sich in der Vorlage in weissen Nadeln ab, kann aber, da es zum Theil noch in Lösung ist, nur durch Ausschütteln der ganzen übergegangenen Flüssigkeit mit Aether vollständig gewonnen werden. Aus siedendem Wasser umkrystallisirt, zeigte es den Schmelzpunkt bei 212° C., ist also mit dem schon oben in seinen Eigenschaften näher beschriebenen Trichlortoluhydrochinon identisch.

Die im Destillationskolben zurückgebliebene, trübe Flüssigkeit wurde ebenfalls mit Aether ausgeschüttelt und das nach dem Verdunsten desselben zurückgebliebene, krystallinische Produkt aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Diese Verbindung krystallisirt aus Wasser in weissen Nadeln, die oberhalb 100° C. sublimiren, bei 120° C.

schmelzen und in Alkohol und Aether leicht und in kaltem Wasser ziemlich löslich sind.

Zufolge dieser Eigenschaften ist der Körper identisch mit dem Dichlortoluhydrochinon, welches Southworth erhalten hat und dessen Schmelzpunkt er bei 119—121° C. angiebt.

Demnach entsteht schon bei mässiger Einwirkung von $KClO_3$ und HCl auf käufl. Kresol ein Gemenge von Di- und Trichlortoluchinon. Ich habe noch verschiedene Versuche angestellt, darunter einmal das Eintragen von chlorsaurem Kali mehrere Tage fortgesetzt, ohne im Wesentlichen ein anderes Resultat zu erzielen.

Oxydation des bei 39° C. schmelzenden Dichlorkresol's mit Chromsäure.

Etwa 40 Grm. Substanz wurden in einen kleinen Kolben gebracht und so viel Eisessig zugesetzt, als zur Lösung der Verbindung gerade erforderlich ist; der Kolben wurde mit Rückflusskühler versehen und auf dem Wasserbade erwärmt.

Unter häufigem Umschütteln wurden sodann 48 Grm. Chromsäure in Eisessiglösung tropfenweise zugefügt.

Um die Einwirkung zu vollenden, wurde die Flüssigkeit schliesslich noch mehrere Stunden auf dem Luftbade gekocht. Nach dem Erkalten wurde die grüne Lösung mit Wasser verdünnt und die gefällte, rothbraune Masse mit Wasserdämpfen destillirt.

Es ging ein gelber, blättrig-krystallinischer Körper über, der in allen seinen Eigenschaften sich als mit dem, bei der Oxydation des Dichlorid's (55° C.) entstehenden Trichlortoluchinon identisch zeigte.

Jedoch ist zu bemerken, dass das Chinon bei der Oxydation des bei 39° C. schmelzenden Dichlorid's nur

in sehr geringer Menge entsteht gegenüber der Ausbeute, welche uns die Oxydation des Dichlorid's (Smpt. 55° C.) liefert.

Die im Destillationsgefäss zurückgebliebene Flüssigkeit wurde kochend filtrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben blieb ein brauner, krystallinischer Körper, der durch Sublimation gereinigt und so in weissen Nadeln erhalten wurde. Dieselben zeigten einen Schmelzpunkt von 156° C.

Die von der mit Wasser gefällten, harzähnlichen Masse durch Filtration getrennte Flüssigkeit wurde zur vollständigen Reduktion der Chromsäure einige Zeit mit Alkohol im Kolben mit Rückflusskühler gekocht, die Lösung dann in eine Schale gebracht und der Alkohol auf dem Wasserbade vertrieben. Hierauf wurde Ammoniak zugesetzt und auf dem Luftbade gekocht, die Flüssigkeit stark eingeengt, um das essigsaure Ammoniak zu zerstören, mit viel Wasser verdünnt und kochend filtrirt. Das Filtrat wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben blieb eine bräunlich gefärbte, krystallinische Masse zurück, die von den noch anhaftenden Harzen durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol gereinigt und in weissen langen Nadeln erhalten wurde, die einen Schmelzpunkt von 156° C. zeigten und mit der durch Oxydation des reinen Dichlorparakresol's entstandenen, unten näher zu besprechenden Dichlorparaoxybenzoesäure identisch sind.

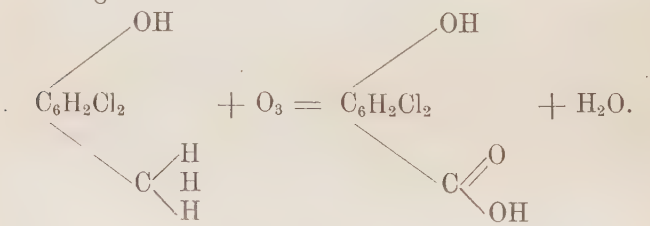
Das Dichlorkresol vom Smpt. 39° C. liefert bei der Oxydation also sowohl ein Chinon, wie eine Säure und ist infolgedessen als ein Gemisch von Ortho- und Para-Dichlorkresol zu betrachten und zwar herrscht die letztere Verbindung vor.

Die Ausbeute an Säure ist verhältnissmässig gering und wird durch die schon oben geführte These, dass ein

Theil des Dichlorparakresol's bei der Oxydation zerfällt und die Bildung von Trichlortoluchinon hervorruft, zur Genüge erklärt.

Oxydation des Dichlorparakresol's mit Chromsäure.

Bei der Erklärung der Bildung von Chinonen wurde schon hervorgehoben, dass dieselbe nach den bisherigen Erfahrungen nur stattfindet, wenn die OH-Gruppe zur CH_3-Gruppe in der Ortho- oder Meta-Stellung sich befindet. Es war also vorauszusehen, dass in dem Dichlorparakresol die Oxydation nicht die OH-Gruppe, sondern die in der Para-Stellung zu letzterer befindliche CH_3-Gruppe angreifen würde. Und zwar müsste dann, wie bei der Oxydation aller homologen Benzole die fette Seitenkette in die Carboxylgruppe übergeführt wird und Benzoësäure entsteht, in dem vorliegenden Falle die Dichlorparaoxybenzoësäure gebildet werden, gemäss der Gleichung:



Diese Voraussetzung wurde durch den Versuch bestätigt.

Etwa 40 Grm. Dichlorparakresol wurden in wenig Eisessig gelöst und in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt. 48 Grm. Chromsäure in Eisessiglösung wurden tropfenweise zugelassen und schliesslich das Ganze mehrere Stunden auf dem Luftbade gekocht.

Die grüne Lösung wurde nach dem Erkalten mit viel Wasser verdünnt und dadurch eine hellbraune, klebrige Masse gefällt. Dieselbe wurde abfiltrirt und wiederholt mit siedendem Wasser ausgelaugt. Die Flüssigkeit trübte sich beim Erkalten und setzte mit der Zeit kleine, weisse Nadeln ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 156° C. schmolzen.

Die von der mit Wasser gefällten Masse durch Filtration getrennte, grüne Lösung wurde zur Reduktion der überschüssigen Chromsäure mehrere Stunden mit Alkohol gekocht, Alkohol auf dem Wasserbade verjagt und das Chromoxyd mit Ammoniak gefällt und kochend filtrirt.

Das Chromoxyd muss dabei wiederholt mit siedendem Wasser ausgelaugt werden, da das Ammoniumsalz der Dichlorparaoxybenzoësäure in Wasser ziemlich schwer löslich ist.

Im Filtrat wurde durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure der grösste Theil der Säure direkt krystallinisch ausgeschieden. Die saure Flüssigkeit wurde mit Aether mehrere Male ausgeschüttelt, ätherische Schicht abgehoben und Aether abdestillirt. Der im Kolben zurückgebliebene Krystallkuchen wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Da die Ausbeute sehr gering war und das Material noch zu einem andern Versuch verwandt werden sollte, so wurde von einer Analyse der freien Säure selbst umsomehr abgesehen, als der Körper sich zufolge der Analyse des Silbersalzes zur Genüge als reine

„Dichlorparaoxybenzoësäure“

documentirte.

Die Dichlor-p-oxybenzoësäure ist leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in kaltem Wasser. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in langen, weissen Nadeln. Sie schmilzt bei 156° C. (incorr.) und sublimirt

unter theilweiser Zersetzung in glänzenden, seidenen Nadeln.

Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig.

Ihre wässrige Lösung röthet blaues Lakmuspapier und treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen allmählich aus.

Natriumsalz der Dichlorparaoxybenzoësäure.

Zur Darstellung des Natriumsalzes wurde reines, neutrales Natriumcarbonat in wenig Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von Dichlorparaoxybenzoësäure zerlegt.

Die roth gefärbte Lösung wurde sodann zur Trockne verdampft und solange mit Aether gewaschen, als noch etwas in Lösung geht. Das zurückbleibende, dichlorparaoxybenzoësaure Natrium ist ein schwach gefärbtes Pulver, das in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlöslich ist.

Krystallinisch kann das Natriumsalz erhalten werden, wenn man die conc. alkoholische Lösung desselben mit etwa dem doppelten Volumen Aether versetzt.

Die Lösung trübt sich und setzt nach einigen Stunden glänzende, durchsichtige Kryställchen von dichlorparaoxybenzoësaurem Natrium ab.

Silbersalz der Dichlorparaoxybenzoësäure.

Das Silbersalz wurde aus dem vollkommenen neutralen Natriumsalz durch Fällen der concentrirten, wässrigen Lösung desselben mittelst Silbernitrat dargestellt.

Dadurch wird das Silbersalz als ein dicker, voluminöser, graugrüner Niederschlag ausgeschieden; derselbe wurde auf ein Filter gebracht und mittelst Saugpumpe von der Flüssigkeit getrennt.

Verbrennung
des dichlor-p-oxybenzoësauren Silbers.

I. 0,2696 Grm. des gut getrockneten Silbersalzes ergaben bei dem Verbrennen im Porzellanschiffchen mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale:
0,2619 Grm. CO_2 und
0,0363 Grm. H_2O, entsprechend
26,491% C und 1,495% H.

II. Silberbestimmung:
Das bei dem Verbrennen im Schiffchen zurückgebliebene Silber wurde behufs Reduktion des entstandenen Chlorsilbers mit Zink und Salzsäure behandelt. Das Metall in Salpetersäure gelöst und Chlorsilber durch Zusatz von Salzsäure gefällt.
0,2696 Grm. angewandte Substanz ergaben so 0,1213 Grm. AgCl oder 33,861% Ag.

Für dichlorparaoxybenzoësaures Silber
$C_6H_2Cl_2(OH)COOAg$.

Berechnet:

C_7	= 84	26,75	%
H_3	= 3	0,955	„
Cl_2	= 71	22,61	„
O_3	= 48	15,3	„
Ag	= 108	34,39	„
	314	100	

Gefunden:

	I.	II.
C	26,491%	—
H	1,495 „	—
Ag	—	33,861%

Behandlung des dichlorparaoxybenzoësauren Natrium's mit Natriumamalgam.

Durch Reduktion mittelst Natriumamalgam musste es gelingen, die beiden Cl-Atome der Dichlorparaoxybenzoësäure durch H zu ersetzen und so zu der Paraoxybenzoësäure zu gelangen.

Ein dahin gehender Versuch lieferte denn auch einen Körper, der eine Säure ist, kein Chlor enthält und dem Schmelzpunkt nach zu urtheilen — die Substanz schmolz über 200° C. — die Paraoxybenzoësäure ist.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden im hiesigen Universitäts-Laboratorium unter Leitung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Möge es mir vergönnt sein, diesem meinem hochgeschätzten Lehrer für die stets gleiche Bereitwilligkeit und Liebenswürdigkeit, mit welcher er mich bei meinen Arbeiten unterstützte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., Februar 1882.

P. Riemann.

Leider konnte die krystallographische Bestimmung der beiden Modificationen des Dichlorparakresol's, welche gegenwärtig Herr Professor Groth die Freundlichkeit hat, ausführen zu lassen, nicht mehr in die vorliegende Dissertation aufgenommen werden, um den Druck derselben nicht zu verzögern.

Nähere Mittheilungen über das Resultat der Messungen werden seiner Zeit in der „krystallographischen Zeitschrift“ veröffentlicht werden.